Beitrag zur Kenntnis der Diazoverbindungen und ihrer Kupplungsreaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Carl Blankenburg

aus Essen.

Bonn 1930

O. Riemann, Bonn, Nassestr. 3

Berichterstatter:

Professor Dr. W. D i l t h e y .

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M e i n e r M u t t e r !

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. D i l t h e y , sage ich für das rege Interesse, das er dem Fortgange meiner Arbeit entgegenbrachte, und für seine hilfsbereite Unterstützung, die er mir angedeihen ließ, aufrichtigst meinen ehrerbietigsten Dank.

Theoretischer Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548917_0150

Diazoverbindungen.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß die Salze diazotierter aromatischer Amine farblos sind und der Formel $(RN_2)X$ entsprechen. Bei der Beurteilung der Farbe und ihrer Ursache ist es aber wesentlich zu wissen, ob diese Formel zu Recht besteht, d. h. die Salze wasserfrei sind, oder ob sich in der Molekel etwa im Gefüge des Kations ein oder mehrere Wassermolekeln, entsprechend der Formel $[RN_2(H_2O)_n]X$ eingelagert befinden. Ein Salz der letzteren Formel würde eine ganz andere Lichtabsorption haben, als ein der erstgenannten Formel entsprechendes.

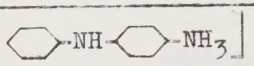
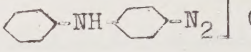
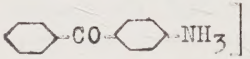
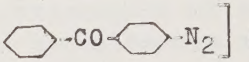
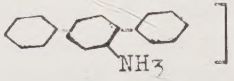
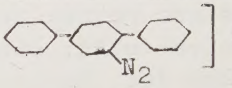
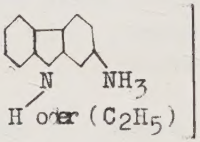
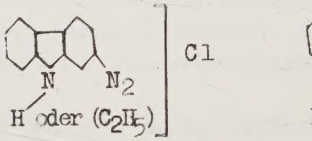
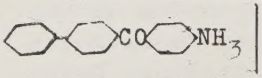
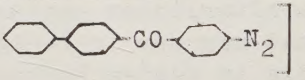
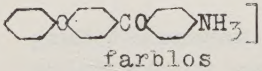
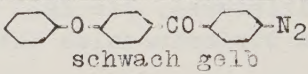
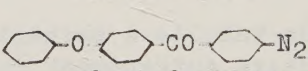
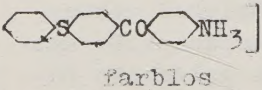
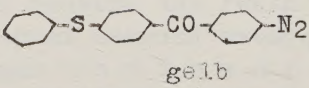
Die Mehrzahl aller Diazosalze ist sowohl in wäßriger Lösung als auch in festem Zustande farblos. Da die Salze im allgemeinen aber sehr unbeständig sind und keiner ausführlichen Analyse unterworfen werden können, so hat man nur in wenigen Fällen feststellen können, ob die in festem Zustande erhältlichen Salze mit einer oder mehreren Molekeln Wasser oder wasserfrei kristallisieren. Die Zahl der sorgfältig durchanalysierten Diazoniumsalze ist daher gering.

Folgende Tabelle A enthält eine Zusammenstellung derartiger Salze. Aufgenommen wurden nur solche Salze aus der von W. Huthwelker[1] gegebenen Liste, deren Farbe nicht auf anderen in der Molekel vorhandenen Chromophore beruhen kann. So scheiden z.B. das von W. Huthwelker angeführte goldgelbe Diazoniumsalz des 1 - Amino - anthrachinons von Alfred Schaarschmidt[2] sowie das kirschrotbraune

---

1) W. Huthwelker, Diss. Bonn 1930.
2) A. Schaarschmidt, B. 49, 2678 (1916)

Tabelle A.

		Festes Salz	Lösung in H_2O
1	 farblos	 gelb	
2	 farblos	 schwach gelblich	
3	 farblos	 gelb	
4	 farblos	 orange gelb	
5	 farblos	 schwach gelblich	
6	 farblos	 schwach gelb  fast farblos	gelb
7	 farblos	 gelb	intensiv gelb

zu 1: I k u t a , Ann. 243, 282 (1888).
zu 3: P u m m e r e r , B. 55, 3104 (1922).
zu 4: G. G. M o r g a n und H.N. R e a d , Journ. Chem. Soc., London 121, 2709 (1922).
zu 5: W. B r a n d t , Diss. Bonn 1930.
zu 6: W. H u t h w e l k e r , Diss. Bonn 1930.

p-Brombenzol-azo-α-naphthalin-diazonium-chlorid von J. Tröger und R. Schäfer[1] aus der Betrachtung aus, da Anthrachinon selbst schon farbig ist (wenn auch nicht goldgelb) und das andere Salz der Azogruppe wegen schon farbig sein muß. Um so wichtiger ist jedoch das von Ikuta[2] im Erlanger Laboratorium aufgefundene saure Sulfat des diazotierten p-Amino-diphenyl-amins, Nr. 1 der Tabelle, welches gelb ist, obgleich salzsaures Amino - diphenylamin farblos ist. Hier ist also die Einführung einer ionogenen Diazogruppe von bathochromer Wirkung. Dasselbe gilt von dem Pummerer[3] schen Salz, Nr. 3, da Terphenyl und auch Amino-terphenyl farblos sind. Von besonderem Interesse sind aber zweifellos die Salze von G.T. Morgan und H.N. Read[4] Nr. 4, da hier die Einführung einer $-N_2]Cl$ Gruppe zu einem orangefarbigen Salz führt, und der Eintritt von Wasser in diese Molekel entschieden hypsochrom wirkt.

Aus der Tabelle A, die außer den genannten Salzen auch die von uns hergestellten und durchanalysierten Diazoniumsalze enthält, geht klar hervor, daß der Ersatz einer $-NH_3]Cl$ Gruppe durch $-N_2]Cl$ mit einem geringen, jedoch deutlich bathochromen Effekt verbunden ist. Es ist wohl nicht gut anders möglich, als diese Tatsache mit der Raumausfüllung am Stickstoffatom in Beziehung zu bringen. Wenn es richtig ist, daß die bei der Salzbildung einer Aminogruppe erfolgende koordinative Absättigung des Stickstoffatoms (Stickstoff hat die Koordinationszahl 4) den hypsochromen Effekt bei dieser Salzbildung herbeiführt, so ist es nicht verwunderlich, wenn beim Uebergang von $RNH_3]Cl$ in $RN_2]Cl$, bei welcher ein Rückgang der Raumausfüllung des bzw. der Stickstoffatome stattfinden muß, eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen

---

1) J. Tröger und R. Schäfer, J.pr.Chem. (2), 113, 278 (1926).
2) Ikuta, Ann. 243, 282 (1888).
3) Pummerer, B. 55, 3104 (1922).
4) G.T. Morgan und H.N. Read, Journ. Chem. Soc. London 121, 2709 (1922).

erfolgt, wie man auch immer die Konstitution des N_2-Komplexes auffassen will. Damit steht auch ganz im Einklang die hypsochrome Wirkung, die ein eventueller Eintritt von Wassermolekeln hervorruft. Wir dürfen ruhig annehmen, daß dieses Wasser an das oder die Stickstoffatome der Diazogruppe herantritt, ist doch an anderen Stellen des Kations eine Farbaufhellung durch Wasser weniger wahrscheinlich. In welchem Zustande sich die Salze in Lösung befinden, ist nicht ohne weiteres zu sagen. Die Farbe eines Salzes in Lösung kann unter Umständen nicht direkt mit seiner Farbe in festem Zustand verglichen werden. Der in Wirklichkeit auftretende bathochrome Effekt der Diazotierung ist jedoch so gering, daß er kaum entscheidend für die Annahme eines heteropolaren N - Atomes aufgefaßt werden kann. Die Formel, nach der Diazoniumsalze als Carboniumsalze erscheinen, gewinnt daher an Wahrscheinlichkeit.

Die Salze 5 und 6 der Tabelle A sind so beständig, daß mit ihnen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen nach Liebig durchzuführen waren. Ganz besonders gilt dieses aber für das Salz Nr. 7. Dieses Diphenylsulfidderivat zeigte keinerlei explosive Eigenschaften mehr, ist gegen Schlag vollkommen unempfindlich und gibt einen gut zu nehmenden Schmelzpunkt von 108 bis 109°; bei weiterem Erhitzen färbt es sich gelblich braun, und zersetzt sich unter Stickstoffentwicklung. Es war daher zu erwarten, daß mit diesem Salz Kupplungsreaktionen mit sonst nur schwierig kuppelnden Komponenten durchgeführt werden könnten. Diese Annahme hat sich bestätigt, wie aus folgendem Abschnitt hervorgeht.

A z o v e r b i n d u n g e n .

Die leichte Herstellbarkeit, große Beständigkeit, verbunden mit gesteigerter Reaktionsfähigkeit der Phenthiol-benzophenon-diazoverbindungen, erlaub-

te einen Beitrag zur Frage des Kupplungsvorganges zu liefern.

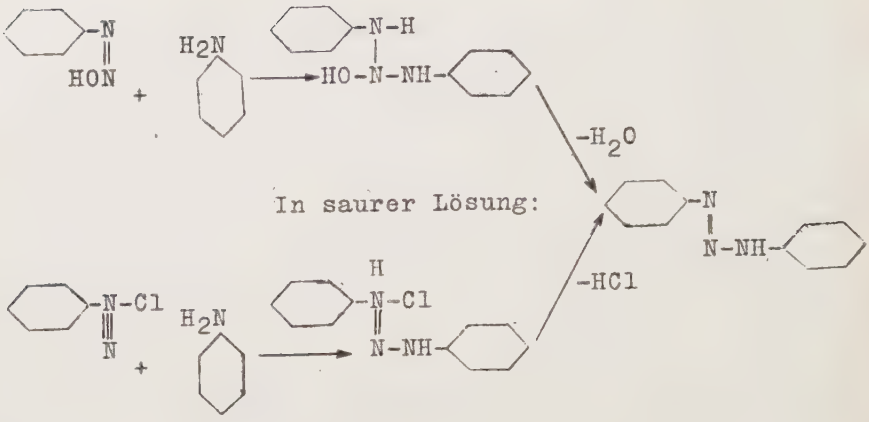
Solange es nur gewisse Benzolderivate waren, welche mit diazotierten Anilinen zu Azokörpern zusammentraten und solange die Kupplungsfähigkeit an das Vorhandensein eines Auxochroms(OH, NH_2, $N(CH_3)_2$) gebunden war, war die Auffassung, diesen Vorgang in Form eines Substitutionsprozesses nach dem Schema $RN_2X + HM = RN_2M + HX$ zu erklären, um so weniger bestritten, als bei freier Aminogruppe der erste Angriff der aktiven Komponente ein Wasserstoffatom des Auxochroms erfaßte.

Aus dieser Diazoniumverbindung erfolgte dann die Umlagerung oder besser gesagt Umkuppelung zum Azokörper:

Beim Anilin ist das reaktionsfähige Wasserstoffatom, welches den Kupplungsprozeß vermittelt,in der Aminogruppe selbst, im Dimethylanilin dagegen in der p-Stellung zum Auxochrom zu suchen. Als nun D i m r o t h beobachtete,daß Phenole auch nach dem Schema $RN_2X + ROH = RN_2OR + HX$ reagierten, also der Diazoaminoverbindung entsprechend eine Diazooxyverbindung lieferten, welche sich jedoch infolge erhöhter Reaktionsfähigkeit rasch in eine Oxyazoverbindung umlagerte, war eine vollständige Parallele der Kupp-

lungsreaktion bei freien Aminen und freien Phenolen hergestellt.
Da nun angenommen wird,daß der Kupplungsprozeß durch eine Addition eingeleitet wird, so läßt sich dieser nach H a n t z s c h folgendermaßen formulieren:

In alkalischer Lösung:



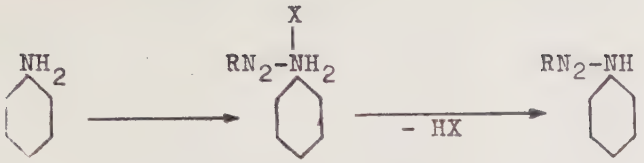
Es sei besonders betont, daß hier eine Addition des zu kuppelnden Amins an das diazotierte Amin angenommen wird.

Der Kupplungsprozeß bei Aminen und Phenolen darf aber erst ganz einheitlich aufgefaßt werden, nachdem es K. H. M e y e r[1] gelungen ist, zu zeigen, daß auch Phenoläther entsprechend alkylierten Aminen der Kupplung fähig sind.

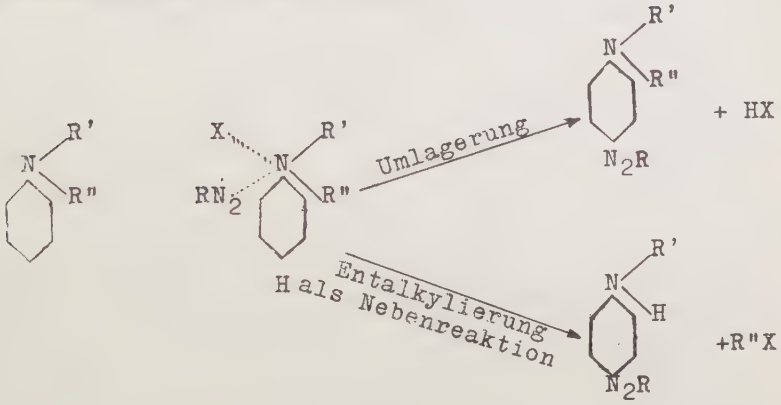
Nun besteht aber bei der Formulierung nach H a n t z s c h insofern noch eine Diskrepanz, als bei freien Aminen und Phenolen mit einem H-Atom des Auxochroms, bei alkylierten Aminen und Phenolen jedoch mit einem H-Atom des Benzolkerns operiert werden muß. Um auch hier zur Einheitlichkeit zu kommen, nimmt K a r r e r an, daß die Addition der passiven Komponente nicht an der Diazogruppe der aktiven Komponente erfolgt. Nach seiner Meinung lagert sich stets die aktive Komponente, also das diazotierte Anilin an das Auxochrom der passiven Komponente an und von diesem Additionsprodukt aus erfolgen die weiteren Reaktionen.

---

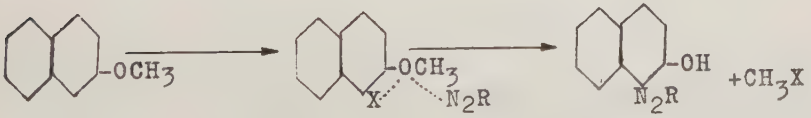
1) K. H. M e y e r , B 47, 1741 (1914).



und analog beim tertiären Amin



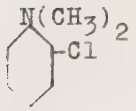
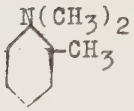
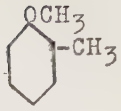
K a r r e r stützt sich hierbei auf die Tatsache, daß bei der Kupplung sowohl bei Phenoläthern als auch bei tertiären Aminen Entalkylierungen vorkommen, besonders dann, wenn das Stickstoffatom der Aminogruppe durch größere Reste überlastet ist, wie beim tertiären Amin schon angedeutet wurde.



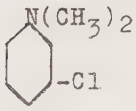
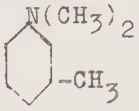
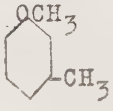
Eine Stütze dieser Anschauung erblickt K a r r e r in der auch von K. H. M e y e r[1] bestätigten Beobachtung von v o n A u w e r s[2], daß orthoständige Gruppen im Auxochrom die Kupplungsfähigkeit erschweren, während dieselben Gruppen in m-Stellung die Kupplungsfähigkeit begünstigen.

---

1) l.c.
2) von A u w e r s , B 47, 1275 (1914).

Z.B.   

kuppeln nicht

kuppeln.

Nach K a r r e r handelt es sich also bei orthoständigen Gruppen um eine sterische Behinderung der Aufnahme des Diazokomplexes am Auxochrom.
K. H. M e y e r[1] bestätigt die Beobachtung von v o n A u w e r s[2], stellt aber gleichzeitig fest, daß die kupplungsfördernde Wirkung in m-Stellung den positivierenden Gruppen z.B. OCH_3 und CH_3 zukommt. Negativierende Gruppen z. B. Halogene und besonders Nitrogruppen hemmen die Kupplungsfähigkeit dermaßen, daß es auch K. H. M e y e r[1] mit seinen reaktionsfähigen Nitro- und Dinitrobenzol - Diazoniumsalzen nicht gelang, mit Nitrophenolen Azokörper zu erhalten.

Wir stellten zunächst fest, daß unser Phenthiolbenzophenondiazoniumsalz mit ß-Naphthol, Resorcin und Phloroglucintrimethyläther leicht kuppelt und schön kristallisierte Azokörper liefert. Alsdann prüften wir einige Phenole, deren Kupplungsfähigkeit zweifelhaft erschien. So erwähnt F i e r z - D a v i d beispielsweise, daß Brenzkatechin nicht kuppelt, während K.H. M e y e r Brenzkatechin in Eisessiglösung kuppeln konnte. Wir fanden, daß das Brenzkatechin sowohl alkalisch als auch sauer leicht kuppelt. Wir konnten überhaupt die Angaben der Tabelle von K. H. M e y e r durchweg bestätigen, auch in bezug auf Nichtkupplungsfähigkeit von o-Nitrophenol und o-Nitroanisol. Es ist jedoch zu bemerken, daß alle Phenole und auch die meisten ihrer Aether in alkalischer Lösung besser kuppeln als in saurer. Wäh-

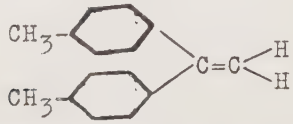
---

1) l.c.
2) von A u w e r s , B 47, 1275 (1914).

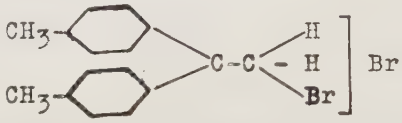
rend die o-Nitrokörper des Phenols und des Anisols in Eisessig nicht reagierten, kuppelten sie in alkalisch-alkoholischer Lösung, wenn auch langsam, und gestatteten sogar die Isolierung und Analyse der Azokörper. Der Azokörper mit o-Nitrophenol konnte nur dadurch kristallin erhalten werden, daß wir ihn aus Essigsäureanhydrid umkristallisierten, wobei er allerdings acetyliert wurde. Der Azokörper mit o-Nitroanisol blieb amorph. Das p-Nitrophenol gab keine Anzeichen von Kupplungsfähigkeit weder in saurer noch in alkalischer Lösung. Das m-Nitrophenol kuppelte, nach Farbreaktion zu urteilen, nicht in saurer, wohl in alkalischer Lösung. Der Azokörper bildete ein dunkles Oel, welches nicht weiter gereinigt werden konnte. Wir bestätigten also die Beobachtung von K. H. M e y e r[1], daß es außer der Stellung auch auf die Natur der Gruppen ankommt. Halogene und Nitrogruppen setzen die Reaktionsfähigkeit in der passiven Komponente herab, erhöhen jedoch den Wert der Diazokomponente. Es sei besonders betont, daß unsere Resultate an den Nitrokörpern nicht mit der K a r r e r schen Annahme einer sterischen Hinderung harmonieren, da hiernach die m - Nitrophenole besser kuppeln müßten als die o - Nitrophenole, während das Gegenteil der Fall ist. Aber abgesehen von dieser Unstimmigkeit würde die K a r r e r sche Auffassung von der primären Addition am Auxochrom eine recht brauchbare Erklärung für den Kupplungsvorgang bieten, wenn nicht durch die Untersuchungen von K. H. M e y e r bewiesen worden wäre, daß auch auxochromfreie Körper kupplungsfähig sein können. Ihm gelang es nämlich, Mesitylen und Anthracen zur Kupplung zu bringen. Ja, er schaltete sogar den Benzolkern aus, da er Kupplung erzielte bei Cyclopentadien, Styrol, Pinen, Limonen und Isopren. Allerdings vermochte er die Kupplungsfähigkeit hauptsächlich nur dadurch nachzuweisen, daß Verbindungen entstanden, die farbigen Azokörpern in ihren Eigenschaften entsprachen. Beim Isopren gelang die Isolierung eines Azokörpers, der zwar nicht kristallin war, jedoch analysiert werden konnte. Die übrigen Azokörper ließen sich nicht isolieren und sind

1) l.c.

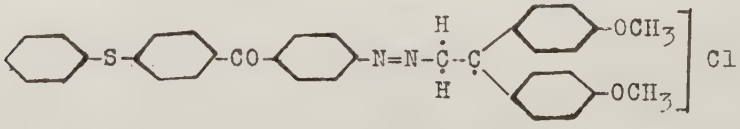
somit mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.[1] Aus folgenden Versuchen geht jedoch hervor, daß K. H. M e y e r berechtigt war, anzunehmen, daß es reaktionsfähige Aethylenlücken sind, welche Kupplung herbeiführen, nicht etwa solche beweglichen Wasserstoffatome, deren Beweglichkeit auf Ionisationsfähigkeit beruht. Bei der Auswahl der Aethylenkörper, die zur Kupplung herangezogen werden sollten, gingen wir von der Ueberlegung aus, daß solche Aethylenlücken am reaktionsfähigsten sein müßten, die eine unpolarpolare Addition ermöglichen. Zu solchen Körpern gehören unsymmetrische aromatische Aethylene wie αα-Ditolyl- und αα-Dianisyläthylen.



Diese nehmen z.B. Brom derartig auf, daß das Halogen auf der einen Seite einen Brommethylrest in unpolarer Bindung erzeugt.



Auf der anderen arylierten Seite wird das Brom nicht in die erste unpolare Sphäre des Kohlenstoffatoms aufgenommen, sondern verbleibt polar in der zweiten Sphäre. Es entsteht ein farbiges Salz.
Beim Kupplungsprozeß, es kommt hier die Kupplung in saurer Lösung in Frage, wird eines der Stickstoffatome mit einem Kohlenstoffatom der Aethylenlücke jedenfalls in unpolare Bindung treten, während das Halogen an dem doppelt arylierten Kohlenstoffatom in polarer Form aufgenommen werden und somit das Salz eines Azo-Aethylenkörpers entstehen müßte.

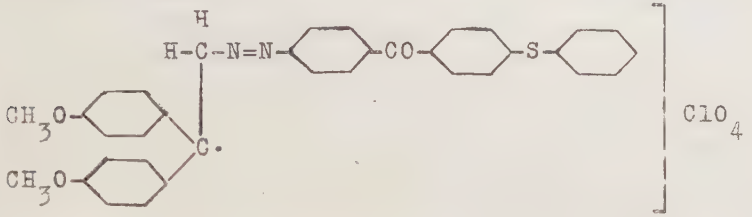


Der Versuch bestätigte unsere Vermutung. Ein derarti-

1) Diese Unsicherheit fällt weg nach K.H. M e y e r und Mitarbeitern, Ber. 52, 1473 (1913) u. 54, 2283 (1921)

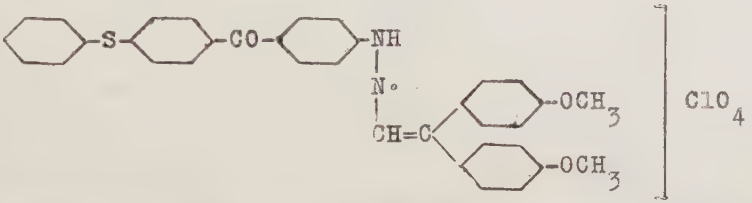
ger Kupplungsprozeß ließ sich deshalb gut verfolgen, weil die entstehenden Additionssalze stets tiefer-farbig waren als die Azokörper selbst. Das Salz des Dianisyläthylens ist z.B. in Lösung tiefviolett. Ebenso wie die freien Azokörper waren auch die Chloride nicht kristallin zu erhalten. Wohl aber gelang es, Perchlorate der Ditolyl- und Dianisyl-Kupplungsprodukte in mikrokristalliner Form darzustellen und zu analysieren. Ein derartiges Perchlorat formulieren wir folgendermaßen:

a)



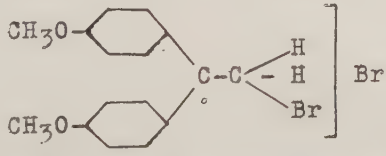
Zu verkennen ist allerdings nicht, daß auch folgende Formel möglich ist:

b)



Die letztere unterscheidet sich von a) durch die Stellung des Wasserstoffatoms, welches bei ihr an einem Azostickstoff sitzt, entsprechend der Halochromie der Azokörper, z.B.

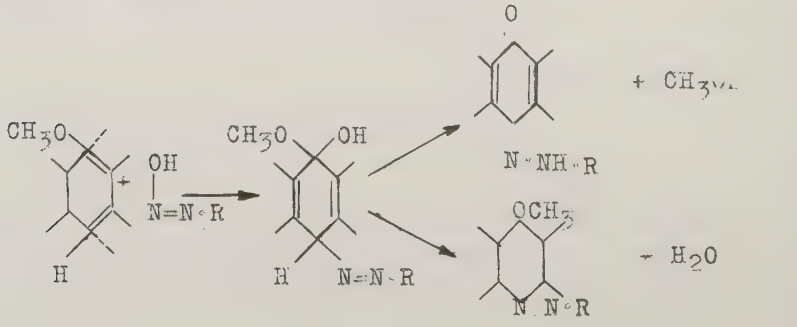
bei a) jedoch am Kohlenstoffatom entsprechend der Halochromie gewisser Aethylenkörper, z.B.



Wenn wir uns für Formel a) entscheiden, so geschieht dies deshalb, weil für das Auge kein Unterschied in der Farbe besteht zwischen dem primären Kupplungs-

produkt und dem aus dem isolierten Azokörper hergestellten Salz. Die Verschiebung eines Wasserstoffatoms müßte sich doch vielleicht in der Farbe bemerkbar machen. Dieser Vorstellung entsprechend sollten solche Aethylene, die nur noch polar zu addieren vermögen, nicht mehr kupplungsfähig sein, auch wenn noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist. Dies wurde auch bestätigt, da Triphenyläthylen, Diphenylbiphenylaethylen nicht mehr koppeln. Bei den übrigen Versuchen verliefen positiv die mit Dinitrophenylacetessigester und mit Acetondicarbonsäureester, beides Verbindungen, die leicht in Enolform reagieren können. Besonders der letztgenannte Ester gab eine sehr schöne kristallinische Azoverbindung. Negativ verliefen Versuche mit Cyanacetamid und Tetranitrodiphenylmethan, dessen Wasserstoffatom schon erheblich sauer ist.

Die Ansicht K. H. M e y e r s , welcher sagt „Ueber die Kupplungsreaktion läßt sich sagen, daß sie in der Regel wohl in einer Addition an die Doppelbindung besteht. Beim Vorhandensein freier Hydroxyl- oder Aminogruppen können auch letztere durch Austausch reagieren, so daß dann Sauerstoffäther bzw. Diazoaminoverbindungen entstehen. Es liegen die Dinge vollkommen analog denen bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Phenole: Es tritt entweder Austausch am Hydroxyl oder Addition an die Doppelbindung ein." besteht also bis heute zu Recht. Der primäre Kupplungsvorgang ist eine Addition des Diazokörpers an eine Aethylenlücke bzw. an ein Aethylenlückensystem und nicht umgekehrt. Gegen die Formulierung des Vorganges bei Benzolderivaten nach K. H. M e y e r bestehen keine Bedenken, z.B.



Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der aus 4-Phenthiol-benzophenon-4-diazoniumchlorid hergestellten und analysierten Azokörper mit ihren Farberscheinungen.

Tabelle B.

4-Phenthiol-Benzophenon-4-Diazoniumchlorid gekuppelt mit	Eigenfarbe	Lösung in konz. H_2SO_4
ß-Naphthol	leuchtend rot	blau durchsichtig veil
Phloroglucintrimethyläther	rot	violett-rot
Resorcin	leuchtend rot	veil-rot
Brenzcatechin	orangestichig rot	violettstichig rot
Guajacol	leuchtend rot-orange	rot violett
Acetondicarbonsäurediäthylester	gelb	orangerot
o-Nitrophenol	gelborange	veilstichig rot
o-Nitroanisol	gelborange	veil-rot

Z u s a m m e n f a s s u n g .

1.

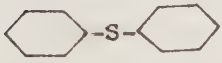
An dem Beispiel des 4-Phenthiol-benzophenon-4-diazoniumchlorids welches in dieser Arbeit erstmalig dargestellt und als intensiv gelbes, wasserfrei kristallisierendes Salz erhalten wurde, wurde der Nachweis geführt, daß der Uebergang eines salzsauren Amins in ein Diazoniumsalz von bathochromer Wirkung ist und daß somit dem Diazokomplex eine wenn auch geringe Bedeutung als chromophore Gruppe zukommt.

2.

Da das genannte Diazoniumsalz bei relativ großer Beständigkeit erhebliches Kupplungsvermögen aufwies, gelang es über die interessanten Ergebnisse von K.H. M e y e r und Mitarbeiter hinaus, Azokörper mit o-Nitrophenol, o-Nitroanisol, Diaryläthylenen und anderen darzustellen und als solche genauer zu charakterisieren.

Experimenteller Teil.

Diphenylsulfid.



Zu einer Lösung von 21 g Schwefel in Schwefelkohlenstoff wurden 100 g Benzol und nach und nach in kleineren Portionen 150 g gepulvertes Aluminiumchlorid (1 Mol Al_2Cl_6 auf 1 Mol Schwefel) gegeben. Da in der Kälte keinerlei Reaktion wahrzunehmen war, wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei Salzsäureentwicklung auftrat. Das Reaktionsgemisch nahm eine violette Farbe an, die sich, nachdem die Salzsäureentwicklung vorüber war, bei weiterem etwa zweistündigem Erwärmen noch vertiefte. Das tiefviolette Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure und Eiswasser zersetzt und das sich ausscheidende Oel mit Aether aufgenommen. Nach Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert, welcher bei 17 mm Druck und 160° als schwach gelbes Oel überging. Die Ausbeute an Diphenylsulfid schwankte zwischen 40 und 47 g.

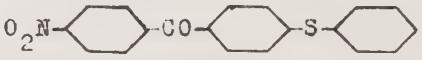
Darstellung des Diphenylsulfids aus Diphenylsulfon.[1]

200 ccm Benzol wurden unter Kühlung nach und nach mit 100 ccm Oleum (etwa 200 g) versetzt. Nachdem die zuerst heftige Reaktion nachgelassen hatte, wurde das Oleum schneller zugegeben. Es bildeten sich zwei Schichten, die untere hauptsächlich aus Schwefelsäure bestehend, die obere aus Benzol. Nachdem alles Oleum zugegeben war, wurde das Reaktionsgemisch

1) B e r t h e l o t , B. 9, 349 (1876).

wieder homogen. Es wurde vorsichtig in Wasser gegossen, wodurch das Diphenylsulfon als weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol etwa 20 g Reinprodukt mit dem Schmelzpunkt von 128° erhalten. Ausbeute auf angewandtes Benzol bezogen etwa 8,5 %. Das Reinprodukt wurde mit der berechneten Menge Schwefel, etwa 3 g, gut gemischt und im Fraktionierkolben erhitzt. Nach etwa dreistündigem Erhitzen ging, nachdem die SO_2-Entwicklung vorüber war, das Diphenylsulfid als gelbes Oel über. Zur Reinigung wurde es mit Kupferpulver destilliert. Ausbeute etwa 15 g.

p-Nitro-benzoyl-diphenylsulfid.



13 g Diphenylsulfid wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und 15 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugegeben. Bei Zugabe von 10 g p-Nitro-benzoylchlorid in kleineren Mengen färbte sich das Reaktionsgemisch allmählich rotbraun. Ließ die starke Salzsäureentwicklung, die durch Eiskühlung gemäßigt wurde, nach, so wurde noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt, das gelbe Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das aus Toluol umkristallisierte Reinprodukt zeigte bei 8,5 g Ausbeute einen Schmelzpunkt von 147° und war von strohgelber Farbe Ausbeute bezogen auf angewandtes p-Nitrobenzoylchlorid 46 % Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war rot, der Ablauf orangerot.

0,2608 g Substanz gaben bei 25° und 764 mm 9,4 ccm N.
0,1691 g Substanz gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.
0,1562 g Substanz gaben 0,1106 g $BaSO_4$.

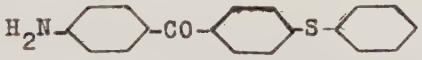
Berechnet für $C_{19}H_{13}O_3NS$ Mol.Gew. 335:		Gefunden:
4,18 %	N	4,16 %
68,02 %	C	67,88 %
3,91 %	H	3,94 %
9,57 %	S	9,72 %

Nitrierungsversuch des p-Nitro-benzoyl-diphenylsulfids.

Etwas Nitrokörper wurde mit verdünnter Salpetersäure einen Tag lang auf dem Wasserbade digeriert. Er löste sich hierbei nicht auf. Abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert, stellt sich der Rückstand als das Ausgangsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 147° dar. Bei Nitrierungsversuchen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2, 1,4, rauchender und Nitriersäure erhielt man ein gelbes Rohprodukt, stärker gelb gefärbt als der Ausgangskörper. Beim Versuch, dieses Produkt aus Benzol, Toluol oder Alkohol umzukristallisieren, hinterblieb ein öliger Rückstand. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther erhielt man nach eintägigem Stehen einen festen Rückstand. Trotz weiterer Reinigung mit Benzol und Petroläther wurde kein Produkt mit konstantem Schmelzpunkt erhalten. Eine weitere Untersuchung des Körpers unterblieb daher.

p-Amino-benzoyl-diphenylsulfid.

4-Amino-4-phenthiol-benzophenon.



In eine Aufschlämmung von 30 g Zinnchlorür in 100 ccm Eisessig wurde solange ein Salzsäurestrom eingeleitet, bis vollständige Auflösung des Zinnchlorürs eintrat. Hierzu war etwa zweistündiges Einleiten erforderlich. In diese Lösung wurde nach und nach die Aufschlämmung von 10 g p-Nitro-benzoyl-diphenylsulfid in Eisessig gegeben, wobei das Reaktionsgemisch eine orange-rote Farbe annahm. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde auf dem Wasserbade noch eine Stunde erwärmt, wobei sich unter gleichzeitigem Lösen das Reaktionsgemisch tiefrot färbte. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, das ausgefallene Zinndoppelsalz abgesaugt und mit Natronlauge einige Zeit auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Das ungelöst zurückbleibende Amin wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Toluol umkristallisiert wurden schöne gelbe

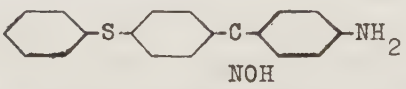
Blättchen vom Schmelzpunkt 155° erhalten von etwas intensiverer gelber Farbe als der zugehörige Nitrokörper besitzt. Aus 5 g Nitrokörper erhielten wir 4,05 g Amin. Ausbeute gleich 89 %. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war orange-rot, mit orange Ablauf.

0,1888 g Substanz gaben 0,5153 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{15}ONS$ Mol.-Gew. 305,2:		Gefunden:
74,71 %	C	74,46 %
4,95 %	H	4,99 %

Eine Mischung zu gleichen Teilen p-Nitro-benzoyl-diphenylsulfid und p-Amino-benzoyl-diphenylsulfid zeigte einen Schmelzpunkt von 134°.

Darstellung des Oxims des p-Amino-benzoyl-diphenylsulfids.

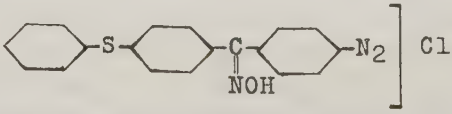


2 g Amin wurden in Methylalkohol gelöst und mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5 g Kalilauge am Rückfluß gekocht. Nach etwa 5 Stunden war die Ueberführung in das Oxim vollendet. Nach dem Fällen mit Wasser wurde das abgenutschte Rohprodukt aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Es zeigte sich in schönen farblosen Kristallen bei einer Ausbeute von 1,8 g Oxim mit einem Schmelzpunkt von 164°.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:
0,1202 g Substanz gaben bei 20° und 741 mm 9,4 ccm N.

Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_2S$ Mol.-Gew. 320,2:		Gefunden:
8,75 %	N	8,88 %.

Darstellung des Diazoniumchlorids des Oxims.



Das Amin-Oxim wurde durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt. Bei

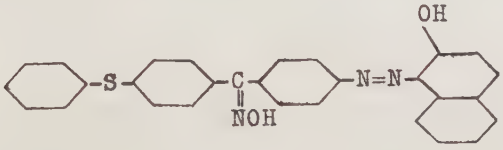
Verwendung von 20 %iger Salzsäure entstand ein öliges Produkt. Alsdann wurde unter starker Kühlung diazotiert und rasch filtriert. Das in Alkohol gelöste und mit Aether gefällte Diazoniumchlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 105°. Das Diazoniumsalz wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,0910 g Substanz gaben bei 18° und 759 mm 9,1 ccm N.

Berechnet für $C_{19}H_{14}OSN_3Cl$ Mol.-Gew. 367,6: Gefunden:

11,43 % N 11,71 %.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit ß-Naphthol.



Das Amin-Oxim wurde mit verdünnter Salzsäure in das salzsaure Amin übergeführt. Abgekühlt wurde dieses salzsaure Amin des Oxims diazotiert und die diazotierte Lösung zu einer alkalischen Lösung von ß-Naphthol gegeben, wobei das Reaktionsgemisch alkalisch blieb. Der ausfallende rote Farbstoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Er zeigte schöne violettrote Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 195 - 197°.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:

0,1202 g Substanz gaben bei 24° und 744 mm 9,5 ccm N.

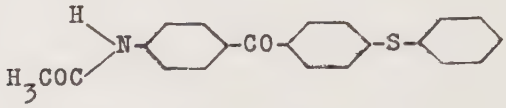
Berechnet für $C_{29}H_{21}O_2N_3S$ Mol.-Gew. 475,25: Gefunden:

8,84 % N 8,89 %.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war violettstichig rot.

Durch Kupplung des diazotierten Amins des Oxims mit Dimethylanilin wurde ebenfalls ein roter Farbstoff erhalten. Eine weitere Untersuchung desselben wurde jedoch nicht vorgenommen.

p-Acetyl-amino-benzoyl-diphenylsulfid.

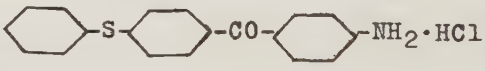


3 g Amin wurden mit Essigsäureanhydrid und geglühtem Natriumacetat am Rückflußkühler etwa 4 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Beim Stehen über Nacht wurde das abgeschiedene Oel fest. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden 2,8 g farbloses Reinprodukt mit einem Schmelzpunkt von 175° erhalten. Ausbeute 82 %. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war orange-rot, mit orange Ablauf.

0,1956 g Substanz gaben bei 20° und 755 mm 6,95 ccm N.
0,1976 g Substanz gaben 0,5237 g CO_2 und 0,0903 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2NS$ Mol.-Gew. 347,2:		Gefunden:
4,03 %	N	4,11 %
72,57 %	C	72,29 %
4,94 %	H	5,11 %.

Salzsaures p-Amino-benzoyl-diphenylsulfid.

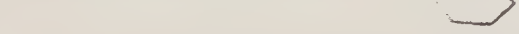


Etwas p-Amino-benzoyl-diphenylsulfid wurde in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Die gelbliche Lösung färbte sich allmählich rötlich und nach ein- bis zweistündigem Einleiten fiel das salzsaure Amin aus. Dieses wurde abgenutscht, erst mit Alkohol, darauf mit Aether gut ausgewaschen; es war dann farblos. Der Schmelzpunkt war nicht genau zu bestimmen, er lag zwischen 167 und 170°. Beim Schmelzen färbte sich der Körper tiefrot. Um zu bestimmen, wieviel Moleküle Salzsäure addiert wurden, wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt. 0,1722 g Substanz wurden im Platintiegel mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde in Wasser gelöst und mit Salpetersäure angesäuert. Beim nunmehrigen Fällen mit Sil-

bernitrat färbte sich die Lösung schwarz, ein Zeichen dafür, daß der Schwefel mitgefällt wurde. Der Niederschlag wurde nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade abfiltriert und mit Ammoniak ausgezogen. Da hierbei das Silbersulfid kolloidal in Lösung ging, war diese Aufschlußmethode zur Chlorbestimmung unbrauchbar. Hierauf wurde die Chlorbestimmung titrimetrisch durchgeführt. 0,1032 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge versetzt. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange wurde die rote Lösung mit 6,85 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure zurücktitriert = 3,15 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH.

Berechnet für $C_{19}H_{16}ONSCl$ Mol.-Gew. 341,67: Gefunden:
[illegible] 8 % Cl 10,32 %

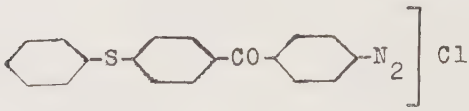
Kupplung des diazotierten p-Amino-benzoyl-2'-carboxy-phenylsulfids mit ß-Naphthol.



Etwas Amin wurde mit 20 %iger Salzsäure aufgeschlämmt und durch wiederholtes Aufkochen in das salzsaure Amin übergeführt. Abgekühlt und diazotiert wurde die diazotierte Lösung zu einer alkalischen Lösung von ß-Naphthol gegeben, so daß das Reaktionsgemisch selbst alkalisch war. Der ausfallende rote Farbstoff wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Er bildete schöne rote Nadeln, die bei 175° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Farbstoff des Amin-Oxims mit ß-Naphthol wurde mit 166° ermittelt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war blau, durchsichtig violett.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:
0,1338 g Substanz gaben bei 18° und 742 mm 7,2 ccm N.
Berechnet für $C_{29}H_{20}O_2N_2S$ Mol-Gew. 460,23: Gefunden:
6,09 % N 6,16 %.

Darstellung des Diazoniumchlorids.



Bis jetzt war das Amin nur diazotiert und in Lösung gekuppelt worden. Es wurde daher versucht, das Diazoniumchlorid selbst zu fassen. Etwas Amin wurde durch Erhitzen mit möglichst wenig 20 %iger Salzsäure in das salzsaure Amin übergeführt, wobei keine Lösung eintrat, darauf stark abgekühlt, diazotiert, wobei alles leicht in Lösung ging und rasch filtriert. Schon beim Filtrieren der gelben Lösung schied sich das gelbe Diazoniumchlorid in kristalliner Form aus. Stark gekühlt, vergrößerte sich die Abscheidung. Abfiltriert, mit Aether gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet, zeigt es einen Schmelzpunkt von 108° bis 109°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Diazoniumchlorid des Oxims (Schmelzpunkt 105°) wurde mit 95° ermittelt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war bräunlich rot.

0,1268 g Substanz gaben bei 18° und 757 mm 8,4 ccm N = 7,74 %. Die Kohlenwasserstoffanalyse ergab bei 0,1160 g Substanz 0,2698 g CO_2 entsprechend 63,64 % C und bei 0,0418 g H_2O 4,03 % H. Diese Verbrennung wurde durchgeführt mit einem Präparat, welches über Nacht im Exsikkator getrocknet worden war. Da der C-Wert nach der Theorie zu niedrig war, wurde das Diazoniumsalz im Vakuumexsikkator bei 11 mm zwei Tage getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1136 g Substanz gaben bei 17° und 754 mm 7,9 ccm N.
0,1118 g Substanz gaben 0,2636 g CO_2 und 0,0374 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{13}OSN_2Cl$ Mol.-Gew. 352,6: Gefunden:

7,94 %	N	8,12 %
64,66 %	C	64,30 %
3,72 %	H	3,83 %.

Darstellung des Diazoniumperbromids

Etwas Amin wurde mit 20 %iger Salzsäure in das salzsaure Amin übergeführt und diazotiert. Die stark gekühlte Lösung wurde mit einer Auflösung von 1 ccm Brom in Bromkali versetzt, solange als noch Diazoniumperbromid ausfiel. Dieses wurde abfiltriert, mit Eiswasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 65 und 68°. Das Diazoniumperbromid zersetzte sich schon nach kurzer Zeit unter Bromabspaltung. Eine Stickstoffbestimmung ergab mit einem Präparat, welches einen Tag lang gestanden hatte, bei einer Einwaage von 0,1083 g Substanz bei 18° und 747 mm 6,2 ccm N=6,76 % Stickstoff. Ein frisches Präparat ergab bei 0,1094 g Substanz bei 19° und 741 mm 5,65 ccm N

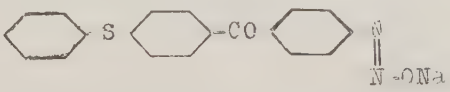
0,0996 g Substanz gaben 0,0988 g AgBr.

Berechnet für $C_{19}H_{13}OSN_2Br_3$ Mol.-Gew. 757. Gefunden:

43,05 %		Br	42,21 %
2,05 %		N	5,89 %.

Aus den gefundenen Werten geht deutlich hervor, daß das Perbromid sich unter Brom-Verlust verändert

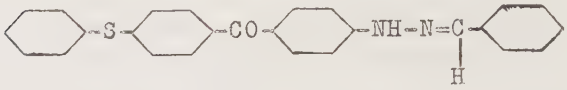
Darstellung des Amidiazotates



1 g Amin wurde durch Kochen mit 20 %iger Salzsäure in das salzsaure Amin übergeführt. Nach Zugabe von etwas Eiswasser wurde diazotiert und die klare Diazoniumlösung zu einer auf 50° erwärmten Mischung von 10 ccm 2 n Natronlauge und 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung gegeben. Das Amidiazotat kam als gelbrotes nichtkristallines Produkt zur Abscheidung. Ausbeute etwa 1 g.

Benzaldehydverbindung

des 4-Phenthiol-benzophenon-4-hydrazons.



2 g Amin wurden durch Kochen mit 20 %iger Salzsäure in das salzsaure Amin übergeführt, diazotiert und mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß kein Diazoniumchlorid ausfiel. Das zur Reduktion erforderliche Zinnchlorür, 2 g wurde in konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und solange Salzsäure eingeleitet bis Auflösung des Zinnchlorürs erfolgte. Die Diazoniumlösung wurde unter gutem Umschütteln mit der Zinnchlorürlösung versetzt, wobei sich sofort ein gelbes Rohprodukt abschied. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Alle Versuche, das durch Natronlauge frei isolierte Hydrazin zu kristallisieren, scheiterten; es verharzte bzw. ging in ein braunes Oel über. Es wurde daher versucht, das gelbe Rohprodukt in das Hydrazon überzuführen. In Essigsäure gelöst und mit 1 g Benzaldehyd versetzt, zeigte sich, auf dem Wasserbade erwärmt, bald eine Trübung und nach einiger Zeit schied sich das Hydrazon ab. Abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde das Rohprodukt aus Methylalkohol umkristallisiert. Aus 2 g Amin wurden 1,6 g reines Hydrazon mit dem Schmelzpunkt 171° in gelben Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1394 g Substanz gaben bei 21° und 766 mm 8,2 ccm N.
0,1750 g Substanz gaben 0,4888 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{20}ON_2S$ Mol.-Gew. 408,23:		Gefunden:
6,86 %	N	6,88 %
76,43 %	C	76,18 %
4,94 %	H	5,06 %.

Darstellung des Phenols aus dem Diazoniumchlorid.

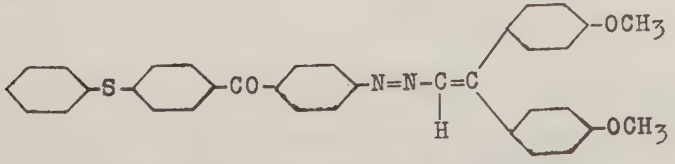
1g festes Diazoniumchlorid wurde in etwa 250 ccm Wasser digeriert und die Lösung langsam erwärmt. Bei etwa 60° trat Stickstoffentwicklung ein, die mit steigender Temperatur immer lebhafter wurde. Die bis dahin klare Lösung wurde allmählich milchig trübe und beim Umrühren mit einem Glasstab ballte sich das Phenol zusammen. Nachdem die Stickstoffentwicklung vollständig vorüber war, wurde die Lösung wieder klar und das abgeschiedene Phenol wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Toluol wurde ein gelblich braunes Reinprodukt mit dem Schmelzpunkt 159 bis 160° erhalten. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 0,7 g. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war tiefbraun - rot.

Die Analyse ergab folgende Werte:
0,1163g Substanz gaben 0,3174g CO_2 und 0,0487 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2S$ Mol.-Gew. 306,2:		Gefunden:
74,46 %	C	74,43 %
4,60 %	H	4,69 %.

K u p p l u n g s v e r s u c h e .

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Dianisyläthylen.



Die Darstellung des Dianisyläthylens aus Bromanisol nach dem Grignard ergab sehr schlechte Ausbeuten. Es wurde daher nach einer Methode dargestellt, die ich einer Privatmitteilung des Privatdozenten

Dr. R. W i z i n g e r verdankte.

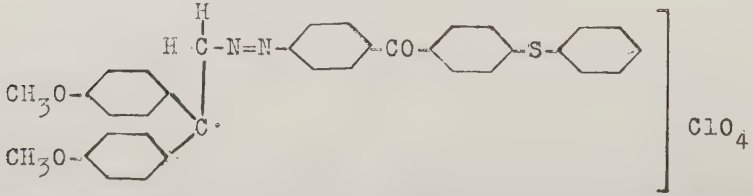
Zur Kupplung wurden 1,8 g trockenes Diazoniumchlorid in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge des Dianisyläthylens, in diesem Falle 1,05 g, auch in Eisessig gelöst zusammengegeben. Die Lösung blieb zuerst gelb, färbte sich aber schon nach kurzer Zeit gelbrot, dann rot, rotblau und zum Schluß tiefviolett. Eine weitere Farbvertiefung war nicht festzustellen. Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gefällt, wobei ein tiefbraunes Produkt abgeschieden wurde, welches abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Alle Versuche dieses Kupplungsprodukt umzukristallisieren, scheiterten. Wir versuchten daher es zu reinigen. Zu diesem Zweck wurde der Körper in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Es entstand aber in diesem Falle immer ein öliges Produkt. Wurde der Körper dagegen in Benzol gelöst und diese Lösung zu Petroläther gegeben, so schied sich das Kupplungsprodukt in schönen roten Flocken ab. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis ein Produkt mit konstantem Schmelzpunkt erhalten wurde und der gereinigte Körper einer Stickstoffbestimmung unterworfen. Diese ergab bei einer Einwaage von 0,1904 g Substanz bei 22° und 758 mm 8,05 ccm N.

Berechnet für $C_{35}H_{28}O_3H_2S$ Mol.-Gew. 556,3: Gefunden:

5,03 % N 4,88 %.

Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte sich der Körper als einheitliches nicht kristallines Produkt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war grünschwarz.

Darstellung des Perchlorats.



2 g Azokörper wurden in über Natrium getrocknetem Aether aufgelöst und die braune Lösung mit was-

serfreier Ueberchlorsäure versetzt. Beim Arbeiten mit 70 %iger Ueberchlorsäure schied sich nämlich das Perchlorat überhaupt nicht oder nur ölig ab. Diese wasserfreie Ueberchlorsäure wurde besonders hergestellt. 20 g Ueberchlorsäure wurden mit etwas Eisessig versetzt und die berechnete Menge Essigsäureanhydrid, in diesem Falle 34 g hinzugegeben. Die ätherische Lösung des Azokörpers färbte sich beim Hinzugeben der Ueberchlorsäure tiefviolett. Diese Lösung mußte mit dem vierfachen Volumen an über Natrium getrocknetem Aether versetzt werden, da sich sonst kein Perchlorat abschied. Durch Kühlung wurde die zuerst geringe Abscheidung vergrößert. Nach achttägigem Stehen wurde das Perchlorat abgesaugt, gut mit Aether ausgewaschen und so als grünlichschwarzes, tiefdunkles Produkt in einer Ausbeute von 0,65 g erhalten.

Die Chlorbestimmung nach Carius ergab folgenden Wert:

0,1848 g Substanz gaben 0,0417 g AgCl = 5,58 % Chlor.

Berechnet für $C_{35}H_{29}O_7N_2SCl$ Mol.-Gew. 656,78: Gefunden:

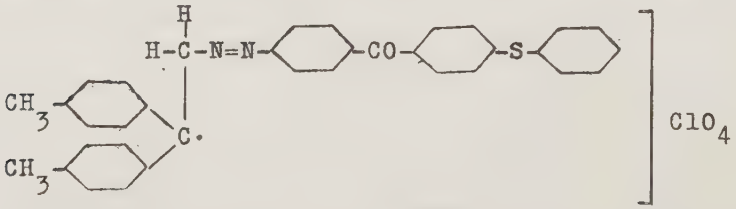
5,40 % Cl 5,58 %.

Reduktion des Kupplungsproduktes.

Es wurde nun versucht, das Kupplungsprodukt des Dianisyläthylens zu reduzieren. 1,8 g Diazoniumchlorid wurden in Eisessig gelöst und mit 1,05 g Dianisyläthylen, auch in Eisessig gelöst, zusammengegeben. Nach zweitägigem Stehen zeigte eine entnommene Probe beim Erwärmen keine Stickstoffentwicklung mehr, der Kupplungsprozeß war somit vollendet, da die Lösung kein freies Diazoniumsalz mehr enthielt. Zur Reduktion wurden 15 g Zinnchlorür in Eisessig aufgeschlämmt und solange Salzsäuregas eingeleitet, bis Lösung erfolgte. Zu dieser Lösung wurde nach und nach die violette Lösung gegeben. Sie färbte sich hierbei braun. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser gefällt, abfiltriert und das Rohprodukt getrocknet. Dieses Rohprodukt wurde mit Ligroin ausgekocht und fil-

triert. Das Filtrat wurde etwas eingeengt und zur Kristallisation gebracht. Die Untersuchung der Kristallisation ergab unverändertes Dianisyläthylen in geringen Mengen. Der Rückstand, der beim Auskochen mit Ligroin ölig geworden war, wurde in Methylalkohol gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 167°. Beim Schmelzen färbte sich die Substanz tiefrot. Der Mischschmelzpunkt des aus der Reduktion gewonnenen salzsauren Amins und des aus dem Amin hergestellten war 167°. Wir haben somit das salzsaure p-Amino-benzoyl-diphenylsulfid wiedergewonnen. Zum Beweis wurde das Produkt in Salzsäure aufgeschlämmt, diazotiert und mit ß-Naphthol in alkalischer Lösung gekuppelt. Wir erhielten den bekannten roten Farbstoff[1]. Es gelang uns dagegen nicht, das andere Amin, welches bei der Reduktion entstanden sein mußte, zu isolieren.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Ditolyläthylen.



Es wurde nun versucht, das Diazoniumchlorid mit Ditolyläthylen zu kuppeln. Die Methoden zur Darstellung des Ditolyläthylens ergaben aber sehr schlechte Ausbeuten. Es war schon dargestellt worden durch Kondensation von Dichloräther mit Toluol und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem gebildeten αα-Ditolyl-ß-chloräthan mit alkoholischem Kali. Von uns wurde es dargestellt nach folgender Methode. In eine Mischung von 18,4 g Toluol und 14 g Bromaldehyddimethylacetal wurden unter Kühlung 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben. Es trat Kondensation ein und gleichzeitig entwickelte sich Bromwasserstoff. Nach etwa einer halben Stunde wurde das

1) Siehe Seite 28.

Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und getrocknet. Darauf wurde der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Oel mit 50 ccm Methylalkohol und 5 g Aetzkali am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen dieses Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein gelbes Oel ab, welches abermals im Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Aether mit dem überschüssigen Toluol abdestilliert. Das zurückbleibende Oel wurde im Hochvakuum bei 1 mm Druck destilliert. Bei 160° ging der erste Tropfen über. Im Kältegemisch erstarrte das Destillat, ergab aber beim Umkristallisieren aus Alkohol nur 0,4 g reines Ditolyläthylen. Das zurückbleibende Oel wurde mit heißem Alkohol ausgezogen, aber keine Ausbeute an Ditolyläthylen erhalten. Wir versuchten daher diese schon bekannte Darstellungsmethode abzuändern. Zu dem Gemisch von 18,4 g Toluol und 14 g Bromaldehyddimethylacetal wurden unter fortgesetztem Turbinieren und unter Eiskühlung die 100 ccm Schwefelsäure gemischt mit 200 ccm Eisessig mittels Tropftrichter langsam hinzugegeben. Hierbei wurde die Temperatur auf 0° gehalten. Eine Bromwasserstoffentwicklung trat nicht auf. Dieses Gemisch ließen wir über Nacht stehen. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das abgeschiedene Oel von der Lösung getrennt, einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei unverändertes Toluol überging. Das zurückbleibende Oel wurde mit 5 g Aetzkali und 50 ccm Methylalkohol 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsgemisch nach dem Eingießen im Wasser wie vorher im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 4,8 g.

Zur Kupplung wurde das Ditolyläthylen in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Diazoniumchlorid, ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzugegeben. Die Lösung färbte sich zuerst gelbrot, dann rot und nach und nach braunrot. Ein Versuch, den Azokörper mit Wasser, wie beim Kupplungsprodukt des Dianisyläthylens zu fällen, schlug fehl, da sich nur ein öliges Produkt abschied. Der Körper wurde daher in der Lösung in das Perchlorat übergeführt. Die Lösung wurde mit wasserfreier Ueberchlorsäure, die, wie schon erwähnt, besonders hergestellt wurde, versetzt und nach Hinzugabe

des vierfachen Volumens an Aether schied sich nach achttägigem Stehen ein braunschwarzes Produkt ab, welches abgenutscht und mit Aether gut ausgewaschen wurde. Bei Anwendung von 3,2 g Diazoniumchlorid und 1,9 g Ditolyläthylen wurden 0,85 g Perchlorat in mikrokristalliner Form erhalten.

Die Chlorbestimmung nach Carius ergab folgenden Wert:
0,1805 g Substanz gaben 0,0434 g AgCl = 5,92 % Chlor.
Berechnet für $C_{35}H_{29}O_5N_2SCl$ Mol.-Gew. 624,78: Gefunden:

5,67 % Cl 5,92 %.

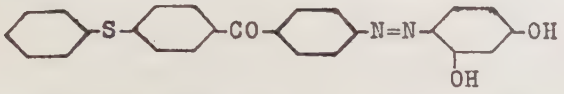
Kupplung des Diazoniumchlorids mit Binaphthylendioxyd.

Das zur Kupplung benutzte Binaphthylendioxyd stellt in unreinem Zustande ein grüngefärbtes kristallines Produkt dar. Da es in Lösungsmitteln schlecht löslich war und daher nicht umkristallisiert werden konnte, wurde es durch Destillation gereinigt. Es wurde hierbei als schön gelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 241° erhalten.

0,5 g trockenes Diazoniumchlorid wurden in reinem destillierten Eisessig gelöst und zu einer Aufschlämmung von 0,5 g feingepulvertem Binaphthylendioxyd in reinem Eisessig gegeben. Die Aufschlämmung des Binaphthylendioxyds in Eisessig war grünlich gefärbt; nach Zugabe der Diazoniumlösung ging die Farbe allmählich in grünbraun und zuletzt tiefbraun über. Diese Lösung wurde mit Wasser versetzt und das ausfallende Produkt abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Dieses tiefbraune Rohprodukt war chlorfrei. Alle Versuche, es umzukristallisieren, schlugen fehl. Durch wiederholtes Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther wurde ein braunes Produkt mit konstantem Schmelzpunkt 249 bis 250° erhalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war grün.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:
0,1714 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm 7,3 ccm N.
Berechnet für $C_{39}H_{22}O_3SN_2$ Mol.-Gew.598,25: Gefunden:
4,68 % N 4,87 %.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Resorcin.



Die Eisessiglösungen von 1 g festem Diazoniumchlorid und 0,3 g Resorcin wurden zusammengegeben. Die Gesamtlösung blieb zuerst gelb, wurde allmählich gelbrot und zuletzt tiefrot. Nach dreistündigem Stehen wurde bei kleinen entnommenen Proben beim Erwärmen keine Stickstoffentwicklung wahrgenommen und die Lösung mit Wasser gefällt. Das abgesaugte rotgelbe Rohprodukt wurde ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. In einer Ausbeute von 1 g wurden schöne leuchtend rote Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 175° erhalten.Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war veilrot.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:
0,1185 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm 6,75 ccm N.
Berechnet für $C_{25}H_{18}O_3N_2S$ Mol.-Gew.426,1: Gefunden:
6,57 % N 6,58 %.

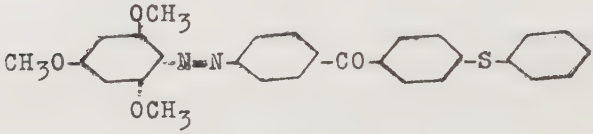
Kupplung des Diazoniumchlorids mit Brenzcatechin.

1 g festes Diazoniumchlorid in Eisessig gelöst, wurde zu 0,3 g in Eisessig gelöstem Brenzcatechin gegeben. Die Gesamtlösung wurde allmählich gelbrot und zuletzt rot.Ueber Nacht stehengelassen,wurde die Lösung mit Wasser gefällt und das braune Rohprodukt aus Methylalkohol umkristallisiert. Es wurde etwa 1 g reines,orangerotes,kristallines Kupplungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 123 bis 125° erhalten.Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war violettstichig-rot.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:
0,1122 g Substanz gaben bei 17° und 764 mm 5,95 ccm N.
Berechnet für $C_{25}H_{18}O_3N_2S$ Mol.-Gew.426,1: Gefunden:
6,57 % N 6,42 %.

Kupplungsversuche des Diazoniumchlorids mit Hydrochinon schlugen fehl in saurer, natronalkalischer und in Pyridinlösung.

Kupplung des Diazoniumchlorids
mit Phloroglucintrimethyläther.



1 g festes Diazoniumchlorid wurde in Eisessig gelöst und die Lösung von 0,5 g Phloroglucintrimethyläther in Eisessig hinzugegeben. Die Gesamtlösung nahm sofort eine tiefrote Farbe an. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Wasser ein rotes Produkt ausgefällt. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Das Kupplungsprodukt zeigte sich in schönen roten Kristallen, die bei 135 bis 136° schmolzen. Ausbeute 1,2 g. In alkalischer Lösung, durch Lösen der Komponenten in Methylalkohol und Versetzen mit einigen Tropfen Natronlauge wurde das gleiche Produkt mit dem Schmelzpunkt 135 bis 136° erhalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war violett-rot.

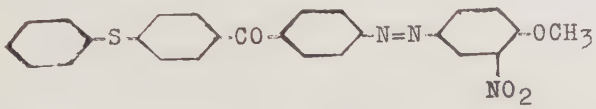
Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:
0,1282 g Substanz gaben bei 22° und 755 mm 6,4 ccm N.
Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4N_2S$ Mol.-Gew.484,1: Gefunden:
5,78 % N 5,76 %.

Kupplung des Diazoniumchlorids
mit Dinitrophenylacetessigester.

Zur Kupplung wurden die essigsauren Lösungen von 1 g Diazoniumchlorid und 0,8 g Essigester zusammen-

gegeben. Die Gesamtlösung wurde zuerst gelbrot, orangerot und zuletzt rot. Nach beendeter Kuppelung nach etwa achttägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gefällt. Das sich abscheidende Oel war aber aus Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Aceton, nicht fest zu erhalten. Auch durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wurde kein Produkt mit konstantem Schmelzpunkt erhalten. Die Lösung des öligen Produktes in konzentrierter Schwefelsäure war tiefrot.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit o-Nitroanisol.



Kupplungsversuche des Diazoniumchlorids mit o-Nitroanisol in essigsaurer Lösung verliefen negativ. Es wurde daher die Kupplung in alkalischer Lösung durchgeführt. 1 g festes Diazoniumchlorid wurde in Alkohol gelöst und die schwach natronalkalische Lösung von 0,4 g o-Nitroanisol in Alkohol hinzugegeben. Die Gesamtlösung nahm sofort eine rote Farbe an. Nach Vollendung der Kupplung, nach etwa 3 bis 4 Stunden wurde die rote Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und das sich abscheidende gelbbraune Rohprodukt abgesaugt. Durch Reinigung aus Benzol wurde ein gelbes, bis oranges nichtkristallines Reinprodukt mit dem Schmelzpunkt von 163 bis 164° erhalten. Der Mischschmelzpunkt des Phenols mit dem Kupplungsprodukt des o-Nitroanisols wurde mit 142° ermittelt. Ausbeute etwa 0,8 g. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war veilrot.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffwert:

0,0942 g Substanz gaben bei 20° und 755 mm 7,4 ccm N.
Berechnet für $C_{26}H_{19}O_4N_3S$ Mol.-Gew. 469,2 Gefunden:

8,92 % N 9,09 %.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit o-Nitrophenol.

Analog dem Kupplungsversuch des o-Nitroanisols verlief auch der Kupplungsversuch des Diazoniumchlorids mit o-Nitrophenol in saurer Lösung negativ. Zur Kupplung in alkalischer Lösung wurden 1 g Diazoniumchlorid und 0,4 g o-Nitrophenol in Alkohol gelöst und die Gesamtlösung natronalkalisch gemacht. Sie nahm dabei sofort eine rote Farbe an. Mit Wasser verdünnt wurde die Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und das sich abscheidende braune Rohprodukt abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet. Wurde die Lösung ohne Verdünnung mit Essigsäure angesäuert, so schied sich ein öliges Produkt ab. Versuche, das Rohprodukt umzukristallisieren, scheiterten. Es löste sich in Lösungsmitteln wie Benzol, Methylalkohol, Toluol und Xylol leicht auf, schied sich jedoch beim Abkühlen stets ölig ab. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid wurde ein gelboranges Produkt erhalten mit einem Schmelzpunkt von 166 bis 167°. Der Mischschmelzpunkt des Phenols mit dem Kupplungsprodukt des o-Nitrophenols wurde mit 143° ermittelt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war veilstichig-rot. Die Analyse zeigte, daß das Kupplungsprodukt beim Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid acetyliert worden war. Es kam ihm demnach folgende Formel zu:

Eine Mikroanalyse[1] gab folgenden Stickstoffwert:
4,517 mg Substanz gaben bei 17° und 751 mm 0,327 ccm N.
Berechnet für $C_{27}H_{19}O_5N\,S$ Mol.-Gew. 497,2: Gefunden:

8,45 % N 8,42 %.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit m-Nitrophenol.

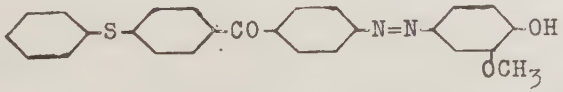
In saurer Lösung verlief der Kupplungsversuch

1) Die Mikroanalysen dieser Arbeit wurden von Dr. A. H a n s e n ausgeführt.

wie beim o-Nitrophenol negativ. 0,4 g m-Nitrophenol wurden in Alkohol gelöst unter Zugabe von Natronlauge und die alkoholische Lösung von 1 g Diazoniumchlorid hinzugegeben. Die Gesamtlösung trug eine tiefrote Farbe. Alle Versuche, das Kupplungsprodukt, welches mit verdünnter Essigsäure als Oel isoliert wurde, fest zu erhalten, scheiterten. Es löste sich auch in Essigsäureanhydrid leicht auf, kam aber selbst nach längerem Kochen stets ölig zur Abscheidung. Bei Versuchen, die Komponenten in Pyridin zu kuppeln, wurde ebenfalls ein öliges tiefrotes Kupplungsprodukt erhalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war tiefrot.

Kupplungsversuche des Diazoniumchlorids mit p-Nitrophenol verliefen negativ. Es wurde die Kupplung versucht in saurer, natronalkalischer und in Pyridinlösung.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Guajacol.



Versuche, die Komponenten in saurer Lösung zur Kupplung zu bringen, schlugen fehl. Zu der Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in Alkohol wurde die natronalkalische, alkoholische Lösung von 0,35 g Guajacol gegeben. Die Gesamtlösung nahm sofort eine blutrote Färbung an. Mit stark verdünnter Essigsäure konnte ein braunes Rohprodukt gefällt werden. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol wurden leuchtend rotorange Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 149° erhalten. Ausbeute etwa 0,8 g. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war rotviolett.

Eine Mikroanalyse gab folgenden Stickstoffwert: 3,625 mg Substanz gaben bei 16° und 744 mm 0,208 ccm N. Berechnet für $C_{26}H_{20}O_3N_2S$ Mol.-Gew. 440,2: Gefunden:

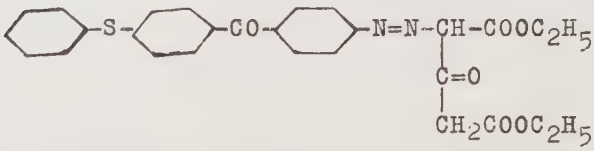
6,36 % N 6,64 %.

Kupplungsversuche des Diazoniumchlorids mit Ve-

ratrol verliefen in saurer Lösung negativ.In alkalischer und auch in Pyridinlösung wurde stets ein öliges Produkt erhalten.Die Farbe dieses öligen Produktes in konzentrierter Schwefelsäure war rotviolett.

Kupplung des Diazoniumchlorids

mit Acetondicarbonsäurediäthylester.



1 g Diazoniumchlorid wurde in Eisessig gelöst und die Lösung von 0,6 g Acetondicarbonsäurediäthylester ebenfalls in Eisessig hinzugegeben.Die Gesamtlösung blieb zuerst gelb,färbte sich aber nach einigen Stunden gelbrot.Nach etwa achttägigem Stehen war die Farbe über gelbrot, orangerot in rot übergegangen. Bei kleinen entnommenen Proben konnte dann beim Erwärmen keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen werden. Die Kupplung war somit beendet.Beim Fällen mit Wasser schied sich ein orangerotes Oel ab, welches in heißem Methylalkohol aufgenommen wurde. Beim Abkühlen schied sich jedoch das Kupplungsprodukt wieder als Oel ab.Darauf wurde in überschüssigem Alkohol gelöst und die Lösung einige Tage sich selbst überlassen.Bald hatten sich die ersten Kristalle gebildet.Bei weiterem Abdampfen auf dem Wasserbade erhielt man einen festen Körper mit dem Schmelzpunkt von 99°. Bei abermaligem Umkristallisieren dieses festen Körpers aus Methylalkohol wurden gelbe Kristalle mit dem gleichen Schmelzpunkt von 99° gewonnen. Die Ausbeute an reinem Kupplungsprodukt war etwa 0,5 g. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war orangerot.

Die Mikroanalyse ergab folgenden Stickstoffwert: 3,559 mg Substanz gaben bei 19°und 768 mm 0,168 ccm N. Berechnet für $C_{28}H_{26}O_6N_2S$ Mol.-Gew.518,2: Gefunden:

5,40 % N 5,58 %.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Anthracen.

1,5 g Diazoniumchlorid wurden in Eisessig gelöst und die Aufschlämmung von 0,75 g Anthracen in Eisessig hinzugegeben. Im Verlauf einiger Tage ging das Anthracen in Lösung und die Farbe der Gesamtlösung über gelb, gelbrot in bräunlichrot über. Nachdem beim Erwärmen kleinerer Proben keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen wurde, wurde die Lösung mit Wasser gefällt. Das erhaltene bräunliche Rohprodukt wurde wiederholt aus Benzol umgelöst, trotzdem aber kein Produkt mit einheitlichem Schmelzpunkt erhalten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelbstichig braun.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Mesitylen.

2 g Diazoniumchlorid wurden in Eisessig gelöst und 0,7 g Mesitylen hinzugegeben. Die zuerst gelblich gefärbte Gesamtlösung färbte sich allmählich gelblichbraun, zuletzt tiefbraun. Nach etwa 4-tägigem Stehen war der Kupplungsprozeß vollendet und die Lösung wurde darauf mit Wasser gefällt. Das bräunliche Rohprodukt wurde wiederholt aus Benzol umgelöst, aber dennoch kein einheitlich schmelzendes Produkt erhalten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war braunrot.

Kupplungsversuche des Diazoniumchlorids mit Hydrochinon, Hydrochinondimethyläther, ferner Veratrol schlugen fehl in saurer natronalkalischer und in Pyridinlösung. Es wurden ölige Produkte isoliert, die nicht weiter verarbeitet werden konnten.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Pyrogallol

0,35 g Pyrogallol wurden unter Luftabschluß in Stickstoff-Atmosphäre in verdünnter Natronlauge gelöst. Hierzu läßt man die Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in Alkohol fließen. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst rotbraun, nachher tiefbraun. Das mit Was-

ser gefällte braune Rohprodukt wird aus Benzol umgelöst. Die Lösung in konz.Schwefelsäure war rotbraun.

Kupplung des Diazoniumchlorids mit Triphenylamin.

1 g festes Diazoniumchlorid wurde in Eisessig gelöst und die Lösung von 0,7g Triphenylamin in Eisessig hinzugegeben. Die Farbe der Gesamtlösung ging schnell von grünlichrot-braunrot-rotviolett in tiefviolett über und nach etwa einer Stunde war der Kupplungsprozeß vollendet. Versuche,das Reaktionsprodukt mit Wasser oder verdünnter Essigsäure auszufällen, mißlangen. Es wurde daher das Perchlorat des Kupplungsproduktes isoliert.Die Lösung wurde mit wasserfreier Ueberchlorsäure versetzt und durch Zugabe des 4-fachen Volumens an wasserfreiem Aether(über Natrium getrocknet) das violettschwarze Perchlorat abgeschieden, abfiltriert, mit Aether gut ausgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag über 360°.

0,1915 g Substanz gaben 0,0448 g AgCl.
Berechnet für $C_{37}H_{28}O_5N_3SCl$ Mol.-Gew.662,7:Gefunden:
5,35 % Cl 5,79 %.

Negativ verliefen Kupplungsversuche des Diazoniumchlorids mit Tetranitrodiphenylmethan, Cyanacetamid, Biphenyldiphenyläthylen, Triphenylmethan, Diphenyläthylen, Triphenyläthylen, Tetraphenyläthylen und Anisol.

L e b e n s l a u f .

Ich, Carl B l a n k e n b u r g , katholischer Konfession, wurde am 23. März 1905 in Essen-Rüttenscheid als Sohn des verstorbenen juristischen Beamten Wilhelm Blankenburg und seiner Ehefrau Lilly geborene Ohms geboren. Bis einschließlich Obertertia Ostern 1920 besuchte ich das Gymnasium zu Essen-Rüttenscheid, alsdann das Realgymnasium zu Essen-Bredeney, woselbst ich Ostern 1924 das Zeugnis der Reife erlangte. Von April bis Oktober 1924 war ich als Praktikant im chemischen Laboratorium der Firma Fried. Krupp A.G.Essen tätig. Seit Oktober 1924 studierte ich Chemie an den Universitäten Heidelberg und Bonn.Im Winter-Semester 1926/27 legte ich in Heidelberg das erste Verbandsexamen, im Sommer-Semester 1928 in Bonn das zweite Verbandsexamen ab. Ende Juni 1928 begann ich mit der vorliegenden Arbeit, deren experimentellen Teil ich Ende Februar 1930 beendete. Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1930.